

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-158126

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 2002-240365 (71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
JSR CORP

(22)Date of filing : 21.08.2002 (72)Inventor : HISHIYA SHINGO  
SANO TETSUYA  
SEKIGUCHI MANABU  
MITA MICHIIHIRO

(30)Priority

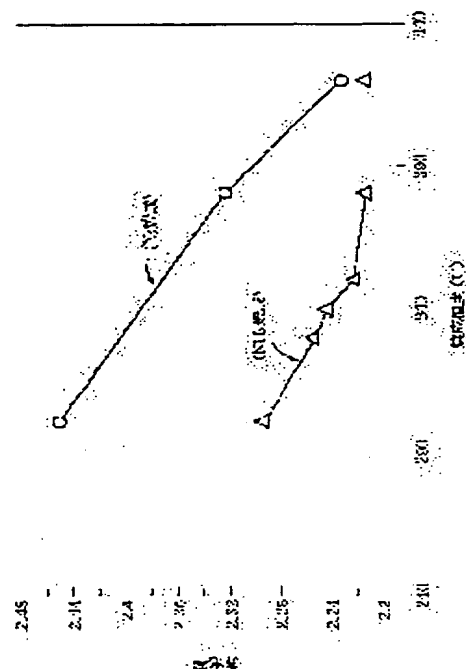
Priority number : 2001266019 Priority date : 03.09.2001 Priority country : JP

## (54) HEAT TREATMENT METHOD AND DEVICE THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an interlayer insulating film of a low dielectric constant even at a low heat treatment temperature for heat-treating the applied film of a polysiloxane system, which is formed on a substrate.

**SOLUTION:** The applied film obtained by applying the chemical of the polysiloxane system where a functional group selected from a methyl group, a phenyl group and a vinyl group is connected to a silicon atom is set to be an object. The substrate where the applied film is formed is placed in an ammonia gas atmosphere and the heating atmosphere of 300 to 400° C. Thus, the applied film is burnt and the interlayer insulating film of the low dielectric constant is obtained. When only ammonia gas is supplied, the minute amount of water and ammonia which exist in a reaction container become catalysts, and they are considered to drop the activation energy of burning reaction. The small amount



of water can be supplied from outside in addition to ammonia gas.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.2004

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection  
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-158126

(P2003-158126A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データ\* (参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

P 5 F 0 3 3

C 5 F 0 5 8

21/768

21/90

Q

S

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-240365 (P2002-240365)

(22) 出願日 平成14年8月21日 (2002.8.21)

(31) 優先権主張番号 特願2001-266019 (P2001-266019)

(32) 優先日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 菱屋 晋吾

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放

送センター東京エレクトロン株式会社内

(74) 代理人 100091513

弁理士 井上 俊夫

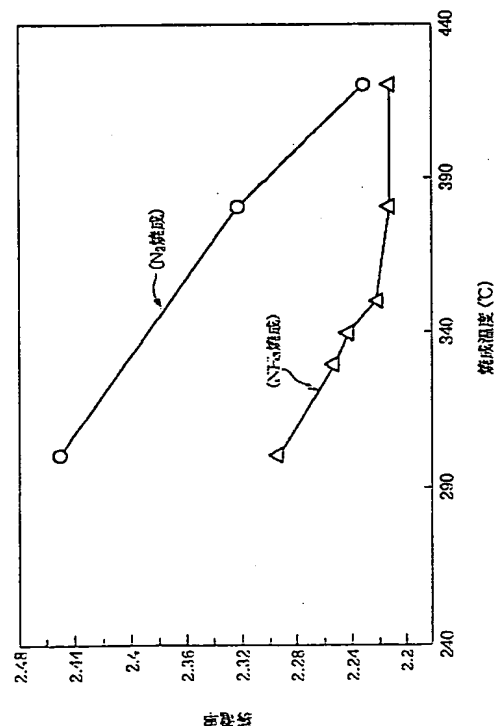
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱処理方法及び熱処理装置

(57) 【要約】

【課題】基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ること。

【解決手段】メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して得た塗布膜を対象とし、この塗布膜が形成された基板をアンモニアガス雰囲気かつ300～400℃の加熱雰囲気置くことにより塗布膜を焼成し、低誘電率の層間絶縁膜を得る。アンモニアガスのみを供給した場合、反応容器内に微量に存在する水分とアンモニアとが触媒となって焼成反応の活性化エネルギーを低下させていると考えられる。なおアンモニアガスに加えて外部から少量の水分を供給してもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入する工程と、

反応容器内にアンモニアガスを供給すると共に当該反応容器内の処理雰囲気温度を300～400℃に維持し、前記塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を得る工程と、を含むことを特徴とする熱処理方法。

【請求項2】 反応容器内にアンモニアガスに加えて水蒸気及び不活性ガスの少なくとも一方を供給することを特徴とする請求項1記載の熱処理方法。

【請求項3】 メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入する工程と、

反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスを供給すると共に当該反応容器内の処理雰囲気温度を400℃以下に維持し、前記塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を得る工程と、を含むことを特徴とする熱処理方法。

【請求項4】 反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスに加えて不活性ガスを供給することを特徴とする請求項3記載の熱処理方法。

【請求項5】 薬液の中のポリシロキサンがポリスチレン換算重量平均分子量で10万以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱処理方法。

【請求項6】 ポリシロキサンが下記式を満たすものであることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の熱処理方法。

$0.9 \geq R/Y \geq 0.2$  (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

【請求項7】 メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入し、加熱手段により反応容器内を加熱して塗布膜に対して熱処理を行い層間絶縁膜を得るための熱処理装置において、

反応容器内にアンモニアガスを供給するためのアンモニアガス供給部とこのアンモニアガス供給部を制御して反応容器内にアンモニアガスを供給すると共に反応容器内の処理雰囲気温度を300～400℃に維持するように加熱手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする熱処理装置。

【請求項8】 反応容器内に水蒸気及び不活性ガスの少なくとも一方を供給するためのガス供給部を備え、制御部はこのガス供給部を制御して反応容器内にアンモニアガスに加えて水蒸気及び不活性ガスの少なくとも一方を供給するように制御することを特徴とする請求項7記載

の熱処理装置。

【請求項9】 メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入し、加熱手段により反応容器内を加熱して塗布膜に対して熱処理を行い層間絶縁膜を得るための熱処理装置において、

反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスを供給するためのガス供給部とこのガス供給部を制御して反応容器内に前記ガスを供給すると共に、反応容器内の処理雰囲気温度を400℃以下に維持するように加熱手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする熱処理装置。

【請求項10】 反応容器内に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給部を備え、制御部はこの不活性ガス供給部を制御して反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスに加えて不活性ガスを供給するように制御することを特徴とする請求項9記載の熱処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリシロキサン系の塗布液を基板に塗布した後に塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を得るための熱処理方法及び熱処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体デバイス（半導体装置）の性能向上の要請から、低抵抗でエレクトロマイグレーション耐性（EM耐性）に優れている銅が配線材料として用いられるようになってきており、銅の多層配線を実現する方法の一つとして、ダマシンプロセスと呼ばれる工程がある。この工程は絶縁膜に配線埋め込み用の凹部を形成し、この凹部に銅を埋め込んだ後、この銅層の表面を研磨して凹部以外の銅を取り除く手法であり、このような工程を繰り返すことで多層構造を実現している。

【0003】このような多層構造に含まれる層間絶縁膜に対しては、デバイスの動作速度の高速化に対応するために比誘電率を低くすることが要求され、低誘電率の層間絶縁膜を形成する手法の一つとしてシリコンを含む有機系の材料を半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）上に塗布し、その塗布膜を焼成する方法が実施されている。

【0004】本発明者は、有機系の材料としてポリシロキサン系の薬液を用いることを検討しており、これをスピニングによりウエハ上に塗布し、その塗布膜を窒素（N<sub>2</sub>）ガス雰囲気下にて400℃以上の焼成温度で60分以上焼成することにより低誘電率の層間絶縁膜が得られることを確認している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】一方パターン線の線幅が

0.10 $\mu$ mの世代以降においては、 $n+1$ 層目の配線とビアホール内の配線とを同時に埋め込むデュアルダマシンプロセスを用いて多層構造を得ることが有効であると考えられている。ところで多層化が進むと、既に形成された膜が、その後の熱プロセスにより熱履歴を繰り返して受けてしまうので、その熱履歴をできるだけ低減することが必要であるし、またトランジスタの不純物濃度のプロファイルなどが変わってきてしまうおそれがあるので、プロセスの低温化および短時間化が要求される。しかしながらプロセス温度を低くしてプロセス時間を短くすると、絶縁膜について低い誘電率が得られにくいという課題がある。この理由については次のように考えられる。即ち焼成工程（熱処理工程）は、塗布液を塗布した状態で存在する（ $-SiOH$ ）同士を反応させて（ $-Si-O-Si-$ ）を生成しようとするものであるが、塗布膜に与える熱エネルギーが少ないと、塗布膜全体に亘ってこの反応が十分に行き渡らず、このため（ $-SiOH$ ）が膜中に多く残存し、低い誘電率が得られない。

【0006】本発明はこのような事情に基づいてなされたものであり、基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ることのできる技術を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の熱処理方法は、メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入する工程と、反応容器内にアンモニアガスを供給すると共に反応容器内の処理雰囲気温度を300～400℃に維持し前記塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を得る工程と、を含むことを特徴とする。

【0008】この発明によれば、300～400℃といった低い熱処理温度で低誘電率の層間絶縁膜が得られ、しかも例えば熱処理時間は5分以上と短くて済む。このように低い熱処理温度で低い誘電率が得られる理由は、アンモニアと反応容器内の水蒸気とが触媒となって塗布膜において $Si-O-Si$ 結合化が十分に進むものと考えられる。なお水蒸気としては反応容器内の微量な水蒸気を利用してもよいが、外部から積極的に水蒸気を供給してもよい。またアンモニアガスに加えてあるいはアンモニアガス及び水蒸気に加えて窒素ガスなどの不活性ガスを反応容器内に供給するようにしてもよい。

【0009】更に本発明に係る他の熱処理方法は、メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入する工程と、反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスを供給すると共に当該反応容器内の処理雰囲気温度を400℃以下に維持し、前記塗布膜を熱処理

して層間絶縁膜を得る工程と、を含むことを特徴とする。このような方法においては、酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスに加えて不活性ガスを反応容器内に供給するようにしてもよい。

【0010】本発明は熱処理装置においても成立するものであり、具体的には本発明の熱処理装置は、上述の塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入し、加熱手段により反応容器内を加熱して塗布膜に対して熱処理を行い層間絶縁膜を得るための熱処理装置において、反応容器内にアンモニアガスを供給するためのアンモニアガス供給部とこのアンモニアガス供給部を制御して反応容器内にアンモニアガスを供給すると共に反応容器内の処理雰囲気温度を300～400℃に維持するように加熱手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。

【0011】また本発明に係る他の熱処理装置は、メチル基、フェニル基及びビニル基から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を塗布して塗布膜が形成された基板を反応容器内に搬入し、加熱手段により反応容器内を加熱して塗布膜に対して熱処理を行い層間絶縁膜を得るための熱処理装置において、反応容器内に酸化二窒素ガス及び水素ガスから選ばれるガスを供給するためのガス供給部とこのガス供給部を制御して反応容器内に前記ガスを供給すると共に、反応容器内の処理雰囲気温度を400℃以下に維持するように加熱手段を制御する制御部と、を備えたことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の熱処理方法を縦型熱処理装置により実施する形態について説明する。先ず図1を参照しながら縦型熱処理装置の構成について簡単に述べておくと、この装置は両端が開口している内管1a及び上端が閉塞している外管1bからなる石英製の二重管構造の反応管1を備えている。反応管1の周囲には筒状の断熱体2がベース体21に固定して設けられ、この断熱体2の内側には抵抗発熱体からなる加熱手段であるヒータ3が例えば上下に複数分割して（図1の例では便宜上3段に分割して）設けられている。

【0013】内管1a及び外管1bは下部側にて筒状のマニホールド4の上に支持され、このマニホールド4には、内管1aの内側の下部領域に供給口が開口するように第1のガス供給管5及び第2のガス供給管6が設けられている。第1のガス供給管5は、流量調整部51及びバルブ52を含む第1のガス供給制御部（アンモニアガス供給制御部）50を介してアンモニアガス供給源53に接続され、第2のガス供給管6は、流量調整部61及びバルブ62を含む第2のガス供給制御部60を介して水蒸気供給源63に接続されている。この例では第1のガス供給管5及び第1のガス供給制御部50により第1のガス供給部が構成され、第2のガス供給管6及び第2のガス供給制御部60により第2のガス供給部が構成さ

れている。

【0014】またマニホール4には、内管1a及び外管1bの間から排気するように排気管7が設けられ、この排気管7は、例えばバタフライバルブからなる圧力調整部71を介して真空ポンプ72に接続されている。なおこの例では内管1a、外管1b及びマニホール4により反応容器が構成されている。

【0015】更にマニホール4の下端開口部を塞ぐように蓋体22が設けられており、この蓋体22はポートエレベータ23の上に設けられている。蓋体22の上には駆動部24により回転する回転軸25を介して回転台26が設けられ、この回転台26の上には保温筒からなる断熱ユニット27を介して基板保持具であるウエハポート28が搭載されている。このウエハポート28は多数枚のウエハWが棚状に保持されるように構成されている。

【0016】またこの縦型熱処理装置は制御部8を備えており、この制御部8は制御部8の一部であるメモリに格納された所定のプログラムに従ってヒータ3、圧力調整部71、第1のガス供給制御部50、第2のガス供給制御部60を制御する機能を備えている。

【0017】次に上述の縦型熱処理装置を用いて基板に対して熱処理を行う様子について説明するが、その前にこの基板に塗布される塗布膜について述べておく。この塗布膜は、メチル基(-CH<sub>3</sub>)、フェニル基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)及びビニル基(-CH=CH<sub>2</sub>)から選ばれる官能基がシリコン原子と結合しているポリシロキサン系の薬液を例えばスピコーティングにより基板例えばウエハ表面に塗布し乾燥して形成されたものである。

【0018】ポリシロキサンは、加水分解性基を有するシラン化合物を触媒の存在下または非存在下に加水分解し、縮合したものである。加水分解性基を有するシラン化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラiso-プロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラtert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどを好ましい例として挙げることができる。加水分解の際使用できる触媒としては酸、キレート化合物、アルカリなどが挙げられるが、特にアンモニア、アルキルアミンなどのアルカリが

好ましい。ポリシロキサンの分子量は、GPC法によるポリスチレン換算の重量平均分子量で、10万~1,000万、好ましくは10万~900万、さらに好ましくは20万~800万である。5万未満では、十分な誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。

【0019】更にポリシロキサン系の薬液は、下記式を満たすものであることがより好ましい。

【0020】 $0.9 \geq R/Y \geq 0.2$  (Rはポリシロキサン中のメチル基、フェニル基またはビニル基の原子数を示し、YはSiの原子数を示す)

ポリシロキサン系の薬液(塗布液)は、上記ポリシロキサンを有機溶媒に溶解したものであるが、この場合に用いられる具体的な溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。またこの塗布液には、ポリシロキサン以外にも界面活性剤、熱分解性ポリマーなどの任意成分を必要に応じて添加してもよい。

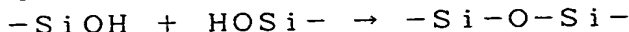
【0021】上述のようにして塗布膜が形成されたウエハWは、ウエハポート28に多数枚例えば150枚棚状に保持され、エレベータ23により上昇して反応管1及びマニホール4からなる反応容器内に搬入される。反応容器内は例えばこれから行おうとする熱処理時のプロセス温度に予め維持されているが、ウエハポート28の搬入により一旦温度が低くなるので、プロセス温度に安定されるまで待機する。このプロセス温度とは、製品となるウエハWが載置される領域の温度であり、300~400℃の範囲、より好ましくは300~380℃の範囲で設定される。また反応容器内の温度が安定化するまでの間に反応容器内を真空引きし、圧力調整部71により所定の減圧雰囲気にする。

【0022】そして反応容器内がプロセス温度に安定し、所定の減圧雰囲気になった後、第1のガス供給制御部50を介して即ちバルブ52を開き流量調整部51により所定の流量に調整してアンモニアガスを反応容器内に供給すると共に、第2のガス供給制御部60を介して即ちバルブ62を開き流量調整部61により所定の流量に調整して水蒸気を反応容器内に供給し、塗布膜の焼成(熱処理)を行う。所定時間熱処理を行った後、反応容器内に図示しない不活性ガス供給管から例えば窒素ガスを供給して反応容器内を大気圧に戻し、しかる後に蓋体22を下降させてウエハポート28を搬出する。このような一連の動作は、制御部8により所定のプログラムに従って行われる。

【0023】以上の熱処理においては、反応容器内に存在する微量な水分(H<sub>2</sub>O)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)とが反応してNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>とが生成され、これらNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>と未反応のH<sub>2</sub>Oとが触媒となって、塗布膜中

の( $\text{-SiOH}$ )同士が次のように反応して脱水縮重合反応が起こり、 $\text{-Si-O-Si-}$ になると考えられる。

【0024】



この例では水蒸気を外部から供給しているが、実際には反応容器内の大気を完全に排気できないことから反応容器内に微量の水分が存在し、このため外部から水蒸気を供給しなくても後述の実験例からも分かるように低誘電率の層間絶縁膜が得られる。しかしながらウエハのバッチ処理枚数が多い場合には、水分が不足するおそれがあることから、この実施の形態のように外部から水蒸気を供給することが好ましいと考えられる。

【0025】また水蒸気を供給する場合には、熱処理雰囲気温度が所定の温度になってから、先ず水蒸気のみを供給し、次にアンモニアガスを供給するようにしてもよい。水蒸気のみを供給する時間は例えば30秒～10分間、好ましくは1分間～5分間に設定する。

【0026】アンモニアガスの流量については、例えば8インチサイズのウエハWを最大搭載枚数(上下両端部のダミーウエハも含めた枚数)が170枚であるウエハポート28に満載して処理を行う場合において、0.01slm～5slmが好ましく、特に0.1slm～2slmが好ましい。また水蒸気の流量については、アンモニアガス0.1slmあたり液体換算の流量で0.005scm～3scmが好ましい。反応容器内の圧力については、0.15kPa～90kPaにて圧力を変えて熱処理を行い、層間絶縁膜の誘電率に対する圧力の影響を調べたが、圧力により誘電率に実質差異は見られず、従って減圧雰囲気、常圧雰囲気、加圧雰囲気のいずれであってもよいと考えられる。また反応容器内にアンモニアガスを供給するときに同時に窒素ガスなどの不活性ガスを供給してもよく、反応容器内に酸素などの酸化成分が多く残存するおそれのある場合には酸化雰囲気抑制し、塗布膜の酸化を抑えて酸化雰囲気による悪影響を避けることができるなどの利点があるが、後述の実験例からも分かるようにアンモニアガスと同時に不活性ガスを供給しなくても実験レベルでは問題がないことから、不活性ガスの供給は絶対的な要件ではない。また熱処理の時間は、後述の実験例からも分かるように例えば350℃であれば5分以上であればよいが、あまり長く行くと下層側の膜に対する熱履歴が懸念されることから60分以内であることが望ましい。

【0027】このような実施の形態によれば、ポリシロキサン系の塗布膜を焼成して層間絶縁膜を形成するにあたり、アンモニア及び水分(反応容器内に供給した水蒸気あるいは反応容器内に残存している水分)が触媒効果を発揮し、焼成反応に必要な活性化エネルギーを低下させることで、熱処理温度が低くても、また熱処理時間(焼成時間)が短くても、焼成反応が十分に進行し、こ

のため低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。従ってパターン線幅が0.10μmになる世代のデバイスの例えばデュアルダマシン構造に要求される層間絶縁膜の物性を得ることができ、しかも既に形成されているデバイス構造に熱による悪影響を与えるおそれがない。

【0028】なお上述の縦型熱処理装置は二重管構造の反応管を用いたが、例えば上部から排気する構成である単管の反応管を用いてもよい。また第1のガス供給管5から反応管1内に供給するガスとしては、アンモニアガスに代えて酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )ガスまたは水素( $\text{H}_2$ )ガスを用いるようにしてもよく、後述の実験例からも分かるようにアンモニアガスを用いたときと同様の低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。酸化二窒素ガスを用いた場合には酸系である二酸化窒素ガス自体が触媒となり、また水素ガスを用いた場合には酸系である水素ガス自体が触媒となって、既述の脱水縮重合反応が起こるものと思われる。そしてこの反応を行うことで、層間絶縁膜を得るために必要な活性エネルギーを低下させることができるため、焼成温度が低くても、また焼成時間が短くても十分に焼成反応を進行させることができる。

【0029】また酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合における熱処理の条件は、例えば焼成温度については400℃以下、特に380℃以下が好ましく、焼成時間については5分～60分、特に10分～30分が好ましく、焼成時における反応管1内の圧力については0～101.3kPa、特に0.15～90kPaが好ましい。そして熱処理時にはこれらの条件のうち、少なくとも一つを満たすと共に、酸化二窒素ガスを用いた場合には流量を0.01slm～5slm、特に0.1slm～2slmとすることが好ましく、水素ガスを用いた場合には0.01slm～6slm、特に0.1slm～2slmとすることが好ましい。更に、酸化二窒素ガス及び水素ガスは、同時に供給するようにしてもよい。

【0030】更にまた塗布膜の焼成(熱処理)を上記の例と同様の条件(温度、時間、圧力)下で行うとき、 $\text{N}_2\text{O}$ ガスまたは $\text{H}_2$ ガス(両者を併用する場合を含む)と共に、窒素( $\text{N}_2$ )ガスまたは他の不活性ガスを供給するようにしてもよい。

【0031】

【実施例】(実施例1)単管からなる反応管を備えた縦型熱処理装置を用い、ウエハポート28に熱処理の対象となる20枚のウエハWを搭載し、反応容器内の圧力を13.3kPaに設定すると共にアンモニアガスを2slmの流量で供給し、熱処理温度を300℃、330℃、340℃、350℃、380℃、420℃の6通りに設定して、いずれの場合にも30分間熱処理(焼成)を行った。第2のガス供給管6からの水蒸気の供給は行わなかった。各ウエハWに塗布された薬液(塗布液)中のポリスチレン換算重量平均分子量は8.2万であり、ポリシロキサン中のシリコンの原子数に対するメチル基の原子数

の比 ( $\text{CH}_3/\text{Si}$ ) は 0.5 である。得られた絶縁膜 (実際の製品ウエハでは層間絶縁膜となる膜) について比誘電率を測定したところ、熱処理温度と比誘電率との関係は図 2 の  $\Delta$  で示すプロットとなった。

【0032】比誘電率の測定に関しては、得られた絶縁膜に対してアルミニウム電極パターンを形成してサンプルを形成し、このサンプルを 100 kHz の周波数で、横河・ヒューレットパッカード社 (株) 製の HP16451B 電極及び HP4284A プレシジョン LCR メータを用いて CV 法により当該絶縁膜の比誘電率を測定した。

【0033】(比較例 1) アンモニアガスを供給する代わりに窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスを 10slm の流量で供給し、熱処理温度を 300℃、380℃、420℃ の 3 通りに設定して、300℃、380℃ のときには 30 分間、また 420℃ のときには 60 分間夫々熱処理 (焼成) を行った。他の条件は実施例 1 と同様である。得られた絶縁膜について同様にして比誘電率を測定したところ、熱処理温度と比誘電率との関係は図 2 の  $\circ$  で示すプロットとなった。

【0034】(考察) 本発明者は層間絶縁膜の比誘電率が 2.3 以下であれば十分動作速度の高速化に対応できると考えているが、本発明方法によれば、300℃ もの低い温度であっても予定としている比誘電率を確保できる。また比誘電率だけに着目すれば 420℃ の熱処理温度において比誘電率が可成り低くなり良好な絶縁膜が得られるが、あまり高い温度であると、既に形成されたデバイス構造に悪影響を与え、例えばデュアルダマシを用いた多層構造のデバイスの製造に対応できなくなるので 400℃ 以下の熱処理温度であることが必要である。そしてアンモニアガスをを用いた場合には、従来のように窒素ガスをを用いた場合と比較して、同じ熱処理温度であっても 380℃ 以下では絶縁膜の比誘電率が可成り小さくなっている。また窒素ガスをを用いた場合には、2.3 以下の比誘電率を確保しようとする、400℃ 程度以上の熱処理温度としなければならず、こうした結果から本発明方法は、熱処理温度の低温度化を図れ、窒素ガスをを用いた場合に比べて格段に優れていることが分かる。

【0035】(実施例 2) 実施例 1 と同様にして熱処理温度を 300℃ に設定すると共に熱処理時間を 30 分間、60 分間の 2 通りに設定して熱処理を行い、夫々得られた絶縁膜の比誘電率を測定した。結果は図 3 の  $\circ$  で示すプロットである。

【0036】(実施例 3) 実施例 1 と同様にして熱処理温度を 350℃ に設定すると共に熱処理時間を 10 分間、20 分間、30 分間の 3 通りに設定して熱処理を行い、夫々得られた絶縁膜の比誘電率を測定した。結果は図 3 の  $\blacksquare$  で示すプロットである。

【0037】(実施例 4) 実施例 1 と同様にして熱処理温度を 380℃ に設定すると共に熱処理時間を 10 分

間、30 分間の 2 通りに設定して熱処理を行い、夫々得られた絶縁膜の比誘電率を測定した。結果は図 3 の  $\Delta$  で示すプロットである。

【0038】(考察) 図 3 から分かるように熱処理時間が同じでも熱処理温度の高い方が絶縁膜の比誘電率が低くなっており、350℃ であれば熱処理時間が 10 分間であっても比誘電率は 2.25 と十分に低い値が得られる。また 300℃ では 30 分間で比誘電率が 2.29 であり、予定とする比誘電率とするためには 350℃ の場合に比べて熱処理時間を長くしなければならないと予測されるが、温度が低いことから層間絶縁膜の下側のデバイス構造に対して与える熱の影響は極めて小さいものと考えられる。

【0039】(実施例 5) アンモニアガスと同時に水蒸気を 0.0001slm (0.1sccm) の流量で供給し、熱処理温度を 380℃ に設定した他は、実施例 1 と同様にして熱処理を行ったところ、得られた絶縁膜の比誘電率は 2.25 であった。この例からアンモニアガスに対して少量の水蒸気を供給することも有効であることが分かる。

【0040】(実施例 6) 実施例 1 と同様の縦型熱処理装置を用い、同様の薬液 (塗布液) の塗布が行われた 20 枚のウエハ W をウエハポート 28 に搭載し、アンモニアガスに代えて酸化二窒素ガスをを用いる場合と、同じく水素ガスをを用いる場合とで夫々熱処理 (焼成) を行った。処理条件については、酸化二窒素ガス及び水素ガスのいずれを用いた場合にも反応容器内の圧力を 13.3 kPa、ガス流量を 2slm、焼成時間を 30 分とした。またいずれの場合にも加熱温度は 350℃ に設定しており、不活性ガスの供給は行わなかった。そして得られた絶縁膜 (実際の製品ウエハでは層間絶縁膜となる膜) について比誘電率を測定したところ、夫々の熱処理温度と比誘電率との関係は図 4 の  $\diamond$  (酸化二窒素ガス)、 $\blacklozenge$  (水素ガス) で示すプロットとなった。なお比誘電率の測定は実施例 1 と同様の手法により、かつ同様の装置を用いて行っており、また比較のため、図 4 には比較例 1 において説明した窒素ガスをを用いて熱処理を行った場合の熱処理温度と比誘電率との関係 (図中  $\circ$  にて図示) をプロットしている。

【0041】(考察) 図 4 に示されるように焼成時において反応容器内に供給するガス (焼成反応促進用のガス) として酸化二窒素ガスまたは水素ガスをを用いると、350℃ という低い焼成温度であっても窒素ガスをを用いて熱処理を行った場合よりもウエハ W に形成された絶縁膜の比誘電率が低くなるのが分かる。また、この焼成温度における前記絶縁膜の比誘電率は、酸化二窒素ガスにおいて 2.28、水素ガスにおいて 2.27 であり、上述した既に形成されたデバイス構造への影響を考慮したときに好ましいとされる焼成温度 400℃ 以下の状況下で、いずれの場合も 2.3 以下というかなり低い比誘



電率となっていることが分かる。

【0042】焼成温度を変化させた場合については図示していないが、図2にて示したように焼成反応促進用のガスが窒素ガス、アンモニアガスのいずれであっても、焼成温度の上昇に伴って前記絶縁膜の比誘電率は下がっており、このことから前記ガスとして酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合にも焼成温度の上昇に伴って比誘電率の値は右下がりとなるものと思われる。従って熱処理時に反応容器内に供給するガスとして酸化二窒素ガスまたは水素ガスを用いた場合にも、窒素ガスを用いたときと比べて絶縁膜の比誘電率を下げる事ができ、更には熱処理温度の低温度化をも図ることができることが分かる。

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、基板上に形成されたポリシロキサン系の塗布膜を熱処理して層間絶縁膜を形成するにあたり、低い熱処理温度でも低誘電率の層間絶縁膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱処理方法を実施する縦型熱処理装置を示す縦断側面図である。

【図2】塗布膜の焼成温度と得られた層間絶縁膜の誘電率との関係を示す特性図である。

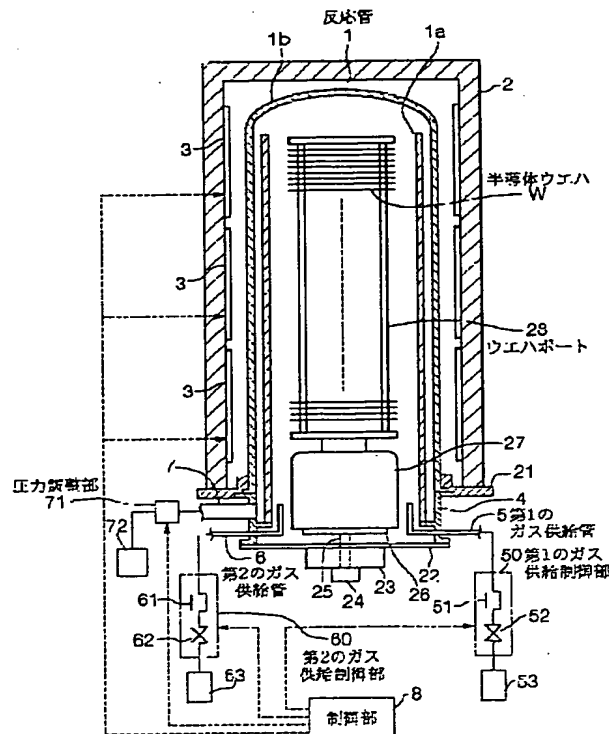
【図3】塗布膜の焼成時間と得られた層間絶縁膜の誘電率との関係を示す特性図である。

【図4】塗布膜の焼成温度と得られた層間絶縁膜の誘電率との関係を示す特性図である。

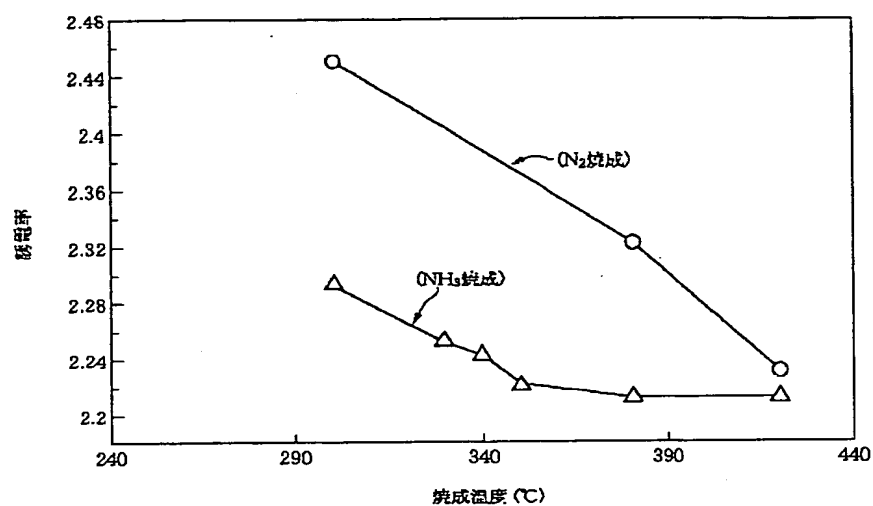
【符号の説明】

1	反応管
2	断熱体
22	蓋体
28	ウエハポート
3	加熱手段であるヒータ
4	マニホールド
5	第1のガス供給管
50	第1のガス供給制御部
6	第2のガス供給管
60	第2のガス供給制御部
7	排気管
71	圧力調整部
8	制御部

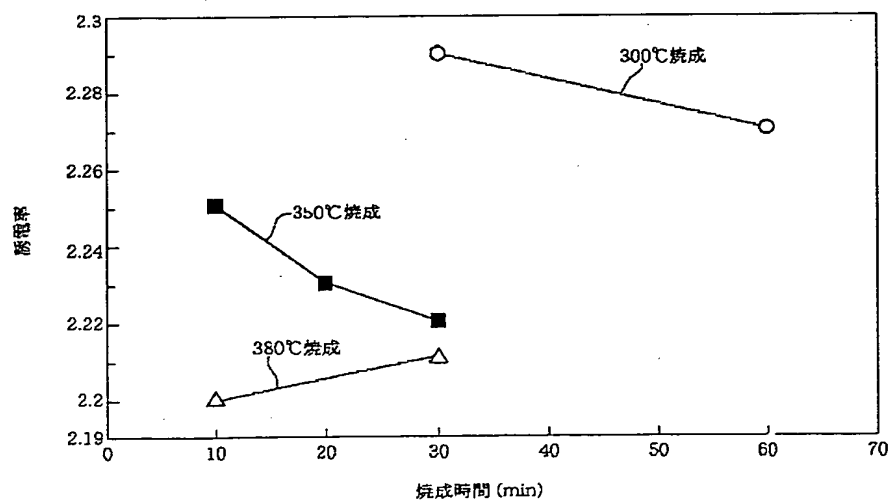
【図1】



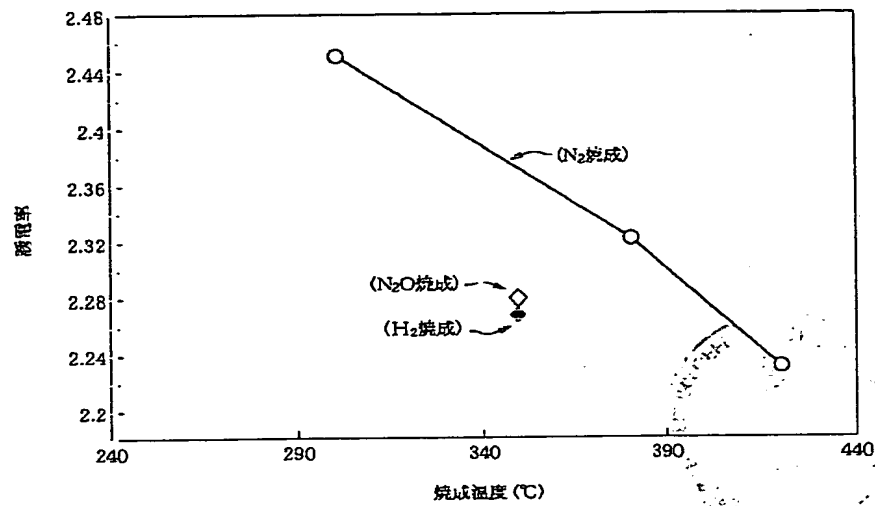
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 佐野 哲哉  
東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放  
送センター東京エレクトロン株式会社内  
(72)発明者 関口 学  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

(72)発明者 三田 倫広  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
Fターム(参考) 5F033 RR23 SS22 WW04 XX24  
5F058 BA20 BC02 BF46 BG02 BH01  
BH02 BH03 BH05 BJ02